

適切な原子分光分析法の 選び方

ラボの現在と将来のニーズに対応





目次

原子分光分析のしくみ

原子分光分析	3
原子吸光分光分析 (AA)	3
原子発光分光分析	4
マイクロ波プラズマ原子発光分光分析 (MP-AES)	4
誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES)	4
原子質量分析	5
誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)	5
トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-QQQ)	7

適切な分析法の選び方

分析法の比較	8
測定する必要がある元素	10
測定する必要がある元素とサンプルの数	12
直線範囲	13
検出下限	13
干渉	14
コスト	17
ルーチンメンテナンス	17
使いやすさと分析担当者に求められるスキル	18
メソッド規制と事前作成されたメソッドの可用性	18

サンプル前処理法

液体サンプル	19
固体サンプル	19
分解・希釈・ろ過	20
有機物のサンプル前処理	20
溶媒固有の機器コンポーネント	21

検量線

22

アプリケーション

24

さまざまなアプリケーションで一般的に用いられている技法	24
一般的な測定シナリオでの推奨事項	26

必要となる可能性のある他のコンポーネント

37

アジレントの原子分光分析装置

39

知ることの価値	39
---------	----

原子分光分析のしくみ

原子分光分析

原子分光分析法は、サンプルの電磁スペクトルや質量スペクトルを分析することでその元素組成を測定する方法であり、数種類の技法があります。

原子分光分析法は、大きく 2 つに分類できます。電磁スペクトルによって分析対象の元素を特定する技法と、質量スペクトルによって元素を特定する技法です。環境分析ラボで最も一般的な電磁分光分析法は、原子吸光と原子発光です。蛍光 X 線 (XRF) や X 線回折 (XRD) などの X 線ベースの技法も、技術的には電磁分光分析技法です。

原子吸光分光分析 (AA)

原子吸光分光光度法は、電子が基底状態から励起状態に変わるときに、すべての元素が特定波長の光を吸収するという原理を利用しています。吸収される光エネルギーの量は、光路中の分析対象原子の数に比例します。

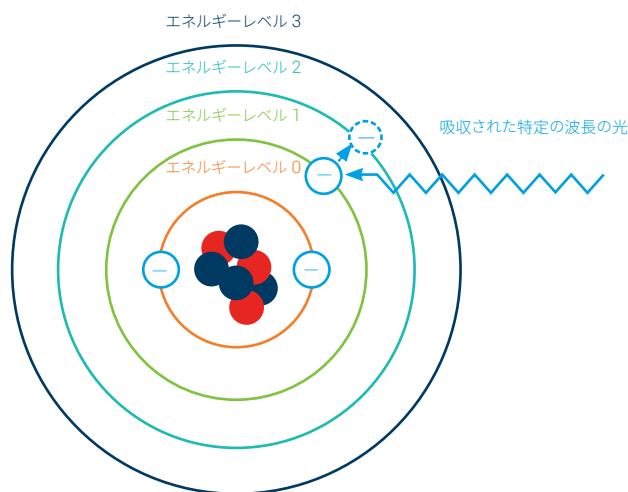


図 1. 電子は、特定の波長のエネルギー (光) を吸収することにより、基底状態からより高いエネルギーレベルに励起されます。原子吸光分光分析において、吸収される光の波長は、原子の種類 (原子がどの元素であるか) と電子が移動するエネルギーレベルによって決まります。吸収される光の量は、サンプル中の元素の濃度によって決まります。

この原理を使用し、既知の濃度の分析対象原子を光路に導入し、吸光カーブと濃度カーブをプロットすることで検量線を作成します。各分析対象元素に特徴的に用いられる光源は、ホローカソードランプ (HCL) または無電極放電ランプ (EDL) です。いくつかの元素の分析を 1 個のランプにまとめることもできますが、通常 1 個のランプを単元素の分析専用に使います。原子吸光は 67 元素を測定できますが (同時ではありません)、この制限があるため、原子吸光はサンプルあたりの分析対象元素数が少ない場合に使用されます。

原子吸光が機能するためには、高温を使用して分析対象元素を原子化 (原子状態に変換) する必要があります。フレイム原子吸光分光分析 (フレイム AAS) では、液体サンプル中の元素がネブライザを介して高温アセチレンフレイム中に導入されることで原子化されます。元素は、乾燥したサンプルをグラファイトチューブ内で抵抗加熱することによって原子化することもできます。この技法はグラファイトファーンズ原子吸光分光分析 (GFAAS) と呼ばれます (図 2)。

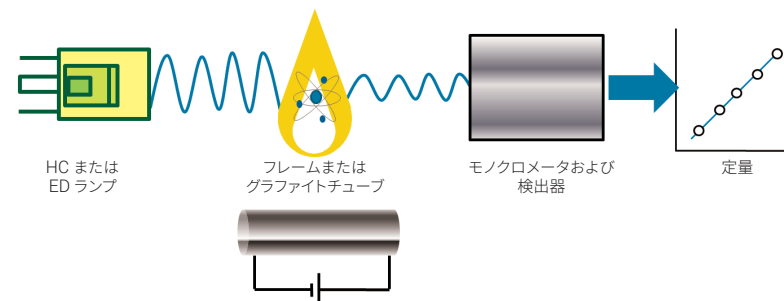


図 2. フレイムまたはグラファイトファーンズ原子吸光分光分析システムの概略図

フレイム AAS は簡便で安価ですが、フレイム内の原子密度が過渡的で比較的拡散するという制限があり、他の技法と比較して感度が低くなります。代表的な検出下限は、高 ppb レベルから ppm レベルの範囲です。GFAAS には、プログラマブル温度制御が利用できるという利点があります。この制御により、溶媒とマトリックス (測定する元素以外のサンプル成分) を沸点の関数として分析対象物から分離できます。また GFAAS では、分析対象物がひとたび注入されると、グラファイトチューブの小さな体積内に保持され、長時間の測定が可能です。その結果、GFAAS を使用した検出下限はフレイム AAS よりもはるかに小さな値で、通常は ppb 未満の範囲です。ただし、GFAAS は測定できる成分数がフレイム AAS よりも少なく、はるかに低速です。

原子発光分光分析

元素ごとに専用の HCL 光源が必要なため、AAS では 1 つのサンプルで測定できる元素の数に制限があります。フレイム AAS は比較的感度が低く、GFAAS は低速です。原子発光分光法はこれらの制限を克服した結果、広く利用されるようになりました。原子発光分光法は、特定の元素の原子が励起されると（原子吸光の場合と同様に）、基底状態に戻るときに特徴的な波長パターン（発光スペクトル）で光を放出するという原理を利用します（図 3 を参照）。

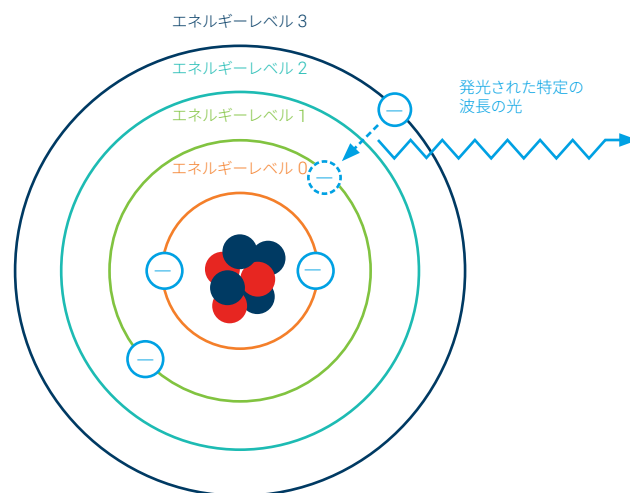


図 3. 電子がより高いエネルギーレベルから基底状態に戻ると、特定の波長の光を放出します。原子またはイオンの種類（つまり、それがどの元素であるか）と、電子が移動するエネルギーレベルによって、放出される光の波長が決まります。

フレイム AAS と類似のフレイム型機器を使用して原子発光分光分析を実行することは可能ですが、フレイムは原子発光では理想的な励起源ではありません。AA で使用されるアセチレンフレイムの代表的な温度は、空気アセチレンで約 2,000 K、亜酸化窒素アセチレンで 3,000 K です。原子発光の代替励起源には、マイクロ波プラズマ (MP) と誘導結合アルゴンプラズマ (ICP) があります。どちらの励起源もフレイムよりかなり高温です。高温を利用することで、フレイム AAS よりも幅広い元素に対応でき、感度が高くなります。

マイクロ波プラズマ原子発光分光分析 (MP-AES)

窒素 MP は、アセチレンフレイムよりもかなり高温で、5,000 K に近い温度に達します。これらの温度では、大半の元素で原子発光が強くなるため、フレイム原子吸光よりも検出能力が向上し、直線ダイナミックレンジが向上します。MP は窒素を用いるため、フレイム原子吸光と比較して、継続的な運用コストを大幅に削減できます。プラズマの窒素源として窒素ジェネレータを使用すると、さらにコストを節約できます。アセチレン（可燃性ガス）ではなく不活性な窒素を使用するため、フレイム原子吸光に比べて安全性が向上しています。不活性な窒素を使用すれば、一晩での自動サンプル分析も可能になりますが、これはフレイム AAS では推奨されません。

マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置 (MP-AES) は、走査型モノクロメータと固体検出器を使用するため、個々のランプが不要になります。この技法ではまた、特に元素（分析対象物）の数が数個を超えて増加した場合、フレイム AAS と比較してサンプル間の分析時間が短縮されます。MP-AES は、適切なサンプル導入構成を使用すれば、最大約 3 % の総溶解固形分 (TDS) までサンプルの分析が可能です。

MP-AES は比較的新しい技術であるため、分析の技法が指定されている一部の規制メソッドにおいては許容されないことがあります。MP-AES などの新しい技法が、確立された技法と同等であることが示せれば、他の業界や規制当局がこの性能ベースのバリデーションを受け入れると考えられます。

誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES)

アルゴン誘導結合プラズマは窒素 MP よりも高温であり、アセチレンフレイムよりもはるかに高温です。ICP は 10,000 K に近い温度に達することが可能で、これによりサンプルの完全な原子化と強いイオン化が可能になります。分子干渉が減少し、検出に利用できる原子とイオンの発光が最大化されます。MP-AES と同様に、ICP-OES は可燃性ガス（フレイム AAS のアセチレンなど）ではなく不活性ガス（アルゴン）を使用するため、一晩での自動サンプル分析が可能になり、安全性が向上します。ICP-OES は各元素にランプを必要としないことに加えて、フレイム AAS に比べて多くの利点があります。ICP-OES は真の多元素分析技術であり、低 ppb の検出下限で最大 74 元素を同時、あるいはほぼ同時に測定可能です。その結果、ICP-OES (ICP-AES (誘導結合プラズマ原子発光分光分析) とも呼ばれます) は、環境モニタリングをはじめとする数多くの業界で元素測定的主力装置になりました。

アルゴンプラズマが高温であるため、ICP-OES では構成にもよりますが、最大約 25 % の総溶解固形分 (TDS) を含む複雑なマトリックスの分析も可能です。また ICP-OES の感度は、フレイム AAS/MP-AES と GFAAS の間です (低 ppb からパーセントの範囲)。したがって、ICP-OES は、フレイム AAS を使用して以前に決定された元素ならばすべて測定できます。ICP-OES は、必要な報告限界が低いために GFAAS の使用が必要であった一部の元素を測定することもできます。

ただし ICP-OES は、ppb 未満および ppt 範囲の検出下限では GFAAS に及びません。このため、主要な元素分析手法として ICP-OES を使用するラボでは、As、Se、Cd、Pb などの元素の微量分析に GFAAS や ICP-MS (次のセクションを参照) など、より感度の高い手法が必要になります。サンプル数が増えると、GFAAS がラボの生産性を制限する要因になります。したがって、サンプル数が多いラボでは通常、検出下限に優れた多元素分析が可能な ICP-MS を選択します。

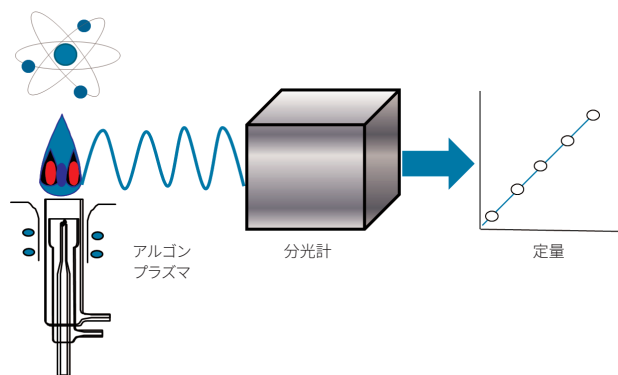


図 4. ICP-OES 分光分析システムの概略図

質量分析

質量分析 (MS) は、無機質量分析としても知られていますが、質量分析計を使用して原子または元素を分離・測定する技法のことを言います。質量分析は、有機分子または化合物を測定する LC/MS や GC/MS などの「有機」MS 技法とは異なります。

MS でサンプルの元素組成を測定できるようにするために、元素の原子は荷電イオンに変換されるため、焦点を合わせて分離することができます。イオン源は、グロー放電 (GD)、スパーク、フィラメント、イオンガン、レーザー、またはプラズマ (ICP-MS で使用されるのと同様のもの) です。一部のイオン源 (GD、スパーク、レーザー) は固体サンプルの測定に使用されるのに対し、プラズマは水溶液や酸分解物などの液体サンプルを処理できます。

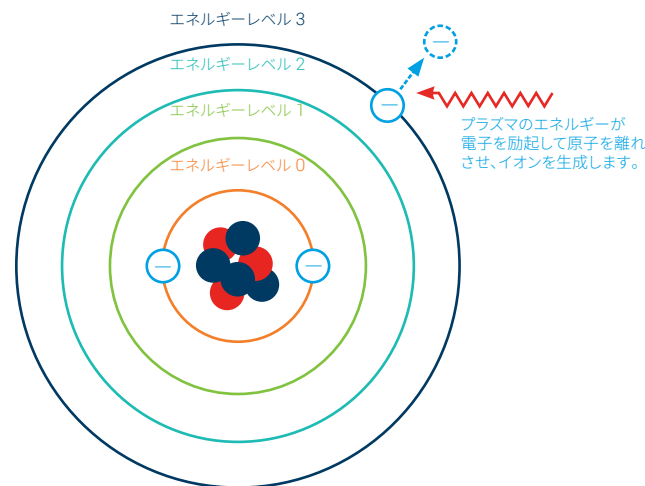


図 5. アルゴンプラズマによって供給されるエネルギーは、元素原子から電子を 1 個取り除き、一価のポジティブイオンを生成します。

イオンを分離するために使用される質量分析計には、磁気セクター型、飛行時間型、イオントラップ型、四重極型があります。四重極型は、高い透過率、1 質量単位 (u) 未満の分解能、および比較的低コストの間のバランスが取れています。大半の ICP-MS システムは、シングル四重極構成または、トリプル四重極 (ICP-QQQ) をはじめとするタンデム MS (MS/MS) のいずれかで、四重極マスフィルタを使用します。

高い透過率と分解能を実現するために、質量分析計と検出器は真空チャンバ内に配置されます。測定されるイオンは、真空チャンバ内で形成されたものか (例えば、グロー放電の場合)、プラズマなどの外部イオン源から高真空領域に移動されたものです。さまざまな元素イオンが質量分析計内で分離されると、通常はエレクトロンマルチプライアを使用してカウントされます。各質量で測定されたイオンの数は、既知の標準の信号と比較され、分析対象の各元素の濃度に変換されます。

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)

1980 年代半ばに、アルゴン ICP が四重極質量分析計に取り付けられ、最初の商用 ICP-MS が誕生しました。この開発では、高感度、シンプルなスペクトル、高速スキャン機能を備えた四重極質量分析計と組み合わせて、高効率のイオン源としてアルゴン ICP が利用されました。その結果実現したのが、ICP-OES の高速同時多元素機能と GFAAS の高感度性能を組み合わせた機器です。ICP-MS では、アルゴンプラズマがイオン源として用いられます。イオンは、一連のイ

インタフェースコーンとイオンレンズを介して、四重極マスアナライザが設置された高真空領域に入ります。イオンは四重極によって分離され、検出のためにエレクトロンマルチプライアに送られます (図 6)。

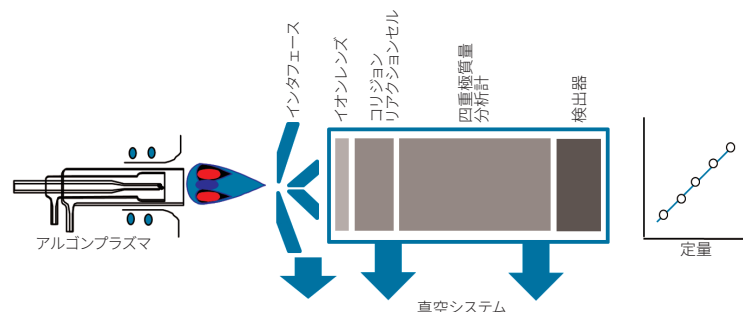


図 6. 四重極 ICP-MS システムの主要コンポーネントの概略図

ICP-MS のアルゴンプラズマは ICP-OES で使用されるプラズマと似ていますが、目的が異なります。ICP-MS ではイオンのみが測定されるため、プラズマは元素原子をイオン化するように最適化されています。アルゴンは 15.76 電子ボルト (eV) のイオン化ポテンシャル (IP) (中性原子から最初の電子を除去するために必要なエネルギー) を持つため、アルゴンプラズマはこれに最適です。この IP は、他のほぼすべての元素の第一の IP より大きな値ですが、第二の IP より小さい値です。すなわち、大半の元素の原子が効率的に一価のポジティブイオンに変換されます。

プラズマの中央チャネルが高温である場合、イオン化効率、つまり感度が向上します。高いプラズマ温度は、高効率のソリッドステートジェネレータ、広い内径のトーチインジェクタを用いて、動作条件を最適化することにより実現されます。その結果、大半の元素で 95 % を超えるイオン化を実現する「ロバスト」プラズマが実現されます。Be、As、Se、Cd、Hg などのイオン化しにくい元素でもかなりの量がイオン化されるため、微量濃度 (ppt) の測定が可能です。プラズマのロバスト性は性能特性の 1 つで、通常は CeO^+ と Ce^+ の比率を測定することによってモニタリングされます。 CeO^+ は結合の強い分子イオンです。ICP-MS プラズマは、 CeO^+ を解離するのに十分なエネルギーを持っていて CeO^+/Ce^+ 比が約 1.5 % 以下となればロバストであると見なされます。高いプラズマ温度で ICP-MS を運転すると、マトリックスの分解が改善されてマトリックスの堆積が少なくなり、安定性が向上してメンテナンスの低減につながります。高いプラズマ温度により、他の分子イオンを解離するのに供給されるエネルギーが増え、スペクトル干渉を形成する可能性のある他のイオンのレベルが低下します。

イオンはプラズマから抽出され、分離と検出のために高真空領域に送られます。光子と中性種はオフアキシスイオンレンズを使用して排除され、残りの分子 (多原子) イオンはコリジョンリアクションセル (CRC) でヘリウム (He) セルガスを使用した運動エネルギー弁別 (KED) により除去されます。He 運動エネルギー弁別モードでは、多原子イオンがフィルタで除去されます。多原子イオンは干渉する原子イオンより大きいので、セルガスと衝突する頻度も高くなります。したがって、多原子イオンは (小さい) 分析対象イオンよりも多くのエネルギーを失うことになり、セル出口でバイアス電圧を使用して多原子イオンを排除できるようになります。He 運動エネルギー弁別モードは、特に環境および食品分析ラボで取り扱うことの多いサンプルの多元素分析において、ICP-MS 分析の精度と信頼性に変革をもたらしました。



図 7. この短編ビデオでは、ICP-MS 多原子干渉を除去するためにヘリウムモードがどのように機能するかを説明しています。

四重極質量分析計は、質量電荷比 (m/z) に基づいてイオンを分離します。一価でイオン化された元素の電荷は 1 であるため、 m/z は質量と同じです。このため ICP-MS は、特性原子 (同位体) 質量が ${}^6\text{Li} \sim {}^{238}\text{U}$ のシンプルなスペクトルとして、元素を測定します。多くの元素には質量の異なるいくつかの同位体があり、これらの元素について ICP-MS は、同位体比とアバンダンスの情報も提供できます。

四重極はスキャン質量分析計ですが、非常に高速なスキャン速度 (1 秒あたり 10 回以上のフルマススキャン) で動作します。この高速動作により、すべての元素が効果的に同時測定されます。マスフィルタで分離された後、イオンはエレクトロンマルチプライア検出器に渡されます。エレクトロンマルチプライア検出器は、到達するイオンごとにパルスが発生します。パルスまたは「カウント」は、既知の濃度の標準を測定することによって作成された検量線と、信号を比較して、濃度に変換されます。

対応元素が幅広く（最大 70 元素をルーチンで測定可能）、1 ppt 未満から数千 ppm の直線ダイナミックレンジを備えた ICP-MS は、ICP-OES と GFAAS の両方の機器の機能を兼ね備えています。

技術の継続的な進歩により、初期の ICP-MS では高い総溶解固形物（TDS）レベルにうまく測定できなかったという弱点に対処できるようになりました。しかし、最新の ICP-MS の大半は、最大 TDS レベルを約 0.2 % (2000 ppm) に制限しています。これは OES の 100 分の 1 です。ICP-MS のマトリックスの耐性を改善し、より高い TDS サンプルを直接分析できるようにするために、エアロゾル希釈がよく使用されます。アジレントの ICP-MS には、超高マトリックス導入（UHMI）システムがあります。この技術は、スプレーチャンバと ICP トーチの間に自動キャリブレーションされたアルゴンガスを加えて、サンプルエアロゾルを希釈します。プラズマに到達するエアロゾルの量が減少し、信号の抑制、マトリックス堆積、およびドリフトを引き起こすことなく、より高いマトリックスレベルのサンプルが分析できるようになります。UHMI は、従来の液体サンプル希釈に関連する手間とエラーが起こる可能性を排除し、自動希釈のコストと複雑さを低減します。希釈はガス相で行われるため、水性希釈剤からの汚染の可能性はなく、プラズマへの溶媒（水）負荷を減らすことでプラズマのロバスト性を向上させます。UHMI は Agilent ICP-MS システムに標準で搭載されており、ICP-OES の性能に近い最大 25 % TDS のマトリックスレベルのサンプルを直接測定できます。

トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析（ICP-QQQ）

原子分光分析の最新の進歩は、タンデム質量分析計（ICP-MS/MS）、通常はトリプル四重極（QQQ）構成に基づく ICP-MS が開発されたことです。「トリプル四重極質量分析装置」という用語は、2 つの透過型四重極質量分析計を直列に使用する機器を指します。2 つの質量分析計は、多重極イオンガイドを含むコリジョンリアクションセルによって分離されています（IUPAC 定義の用語 528 を参照）。

Agilent 8900 ICP-QQQ は、オクタポールリアクションシステム（ORS）コリジョンリアクションセルで分離された 2 つの双曲線プロファイル四重極マスアナライザを使用します。ORS は Agilent シングル四重極 ICP-MS システムで使用されるセルに似ていますが、MS/MS 構成により、セルを反応性の高いセルガスでできるようにしています。ICP-MS/MS を使用したリアクションガスモードは、運動エネルギー弁別を使用した He モードでは対処できない、問題となる干渉を解決するための有用で効果的なアプローチです。

ICP-QQQ の最初の四重極（Q1）は、コリジョンリアクションセルに入るイオンを制御するために使用されます。セル内の衝突または反応により干渉が排除された後、アナライザの四重極（Q2）により分離された分析対象イオンが検出器に送られます。ICP-QQQ 構成の概略図を図 8 に示します。

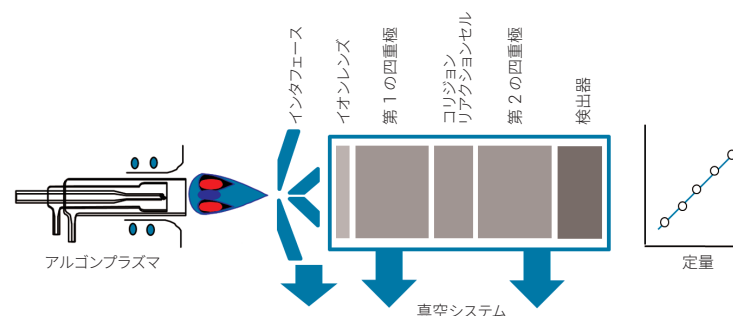


図 8. トリプル四重極 ICP-MS の簡略図

ICP-QQQ が選ばれる理由

ICP-QQQ とシングル四重極 ICP-MS の主な違いは、ICP-QQQ が MS/MS 操作を可能にし、Q1 と Q2 の両方がユニットマスフィルタとして操作されることです。Q1 は、セルに入る分析対象イオンの質量を選択し、他のすべての質量を排除します。この選択プロセスにより、セル内のイオンが一貫していてサンプル組成に依存しないことが保証されるため、反応性セルガス法を確実に使用できます。このような化学反応のコントロールにより、ICP-QQQ では、従来の四重極 ICP-MS では対処できない干渉イオンの問題も解決できます。これらには、同重体干渉（ ^{204}Pb と ^{204}Hg の干渉）の分離、二価に帯電した二価イオン干渉の解決（例えば、As と Se の REE^{2+} 干渉）、および非常に強いバックグラウンド干渉（ ^{28}Si に干渉する N_2 、 ^{32}S に干渉する O_2 など）の除去が含まれます。

8900 ICP-QQQ は、一般的なシングル四重極 ICP-MS システムよりも大幅に高い感度とはるかに低いバックグラウンドも実現します。また 8900 ICP-QQQ は、2 つの質量フィルタリングステップを実行するので、隣接するピーク間の干渉の程度の尺度であるアバンダンス感度（AS）がはるかに優れています。MS/MS 操作により、8900 は隣接する質量の主要なピークから微量成分のピークを分離できます（例えば、Mn-55 を Fe-56 から分離）。

適切な技術の選び方


現在も将来も、ラボに適した原子分光分析技法は多くの要因によって変わります。どのタイプのサンプルでどの元素の測定が必要ですか？予算はどのくらいでしょうか？ラボ技術者の熟練度はどの程度ですか？以下では、技法を選択する際に考慮する必要のある主な領域について説明します。

分析法の比較

さまざまな原子分光分析技法の高レベルの相互比較（表 1）から始めましょう。

表 1. 原子分光分析技法の対照比較

	フレーム AAS 製品を見る	GFAAS 製品を見る	MP-AES 製品を見る	ICP-OES 製品を見る	ICP-MS 製品を見る	ICP-QQQ 製品を見る
価格の相対比較	\$	\$ \$	\$ \$	\$ \$ \$	\$ \$ \$ \$	\$ \$ \$ \$ \$
サンプルあたりのコストの相対比較	\$ \$	\$ \$	\$	\$ \$	\$ \$ \$	\$ \$ \$
感度の相対比較	🔍🔍	🔍🔍🔍🔍	🔍🔍	🔍🔍🔍	🔍🔍🔍🔍🔍	🔍🔍🔍🔍🔍🔍
レビュー	SelectScience	SelectScience	SelectScience	SelectScience	SelectScience	SelectScience
1 日あたりの最大サンプル数 ¹	100~200 (6 元素)	60 (4 元素)	300~400 (10 元素)	2000~2500 (50 元素以上)	1200 (50 元素以上)	1200 (50 元素以上)
測定のダイナミックレンジ ²	100 ppb~1000 ppm	10 ppt~1000 ppb	100 ppb~1000 ppm	10 ppb~10,000 ppm	< 1 ppt~1000 ppm	< 1 ppt~1000 ppm
必要サンプル量の相対比較	💧💧💧	💧	💧💧💧	💧💧	💧💧	💧💧
サンプル中の許容固体量の相対比較	🧴🧴	🧴🧴🧴	🧴	🧴🧴🧴🧴	🧴🧴🧴	🧴🧴🧴
元素測定	逐次	逐次	逐次	同時	同時	同時
測定可能な元素数	67	48	70	74	86	87
日常のメンテナンス要件の相対比較	🔧	🔧🔧	🔧	🔧🔧🔧	🔧🔧🔧🔧	🔧🔧🔧🔧
必要なオペレータスキルの相対比較	🎓	🎓🎓🎓	🎓	🎓🎓	🎓🎓🎓	🎓🎓🎓🎓
自動化が可能	✗	✓	✓	✓	✓	✓
Part 11/Annex 11 GMP コンプライアンス	✓ (オプションのソフトウェアを 利用)	✓ (オプションのソフトウェアを 利用)	✗	✓ (オプションのソフトウェアを 利用)	✓ (オプションのソフトウェアを 利用)	✓ (オプションのソフトウェアを 利用)

	フレイム AAS 製品を見る	GFAAS 製品を見る	MP-AES 製品を見る	ICP-OES 製品を見る	ICP-MS 製品を見る	ICP-QQQ 製品を見る
仕様						
使用する運転電力の相対比較						
寸法 (mm – 幅 x 奥行き x 高さ)	790 x 580 x 590 ³	1030 x 600 x 590 ³	960 x 660 x 660	625 x 740 x 887	730 x 600 x 595	1060 x 600 x 595
重量	75 kg	119 kg	73 kg	90 kg	100 kg	139 kg
ガス要件	圧縮空気および純度 99.0 % のアセチレンおよび/または純度 99.5 % の N ₂ O (測定する元素による)、流量 2.5 m ³ /分の排気	純度 99.99 % のアルゴンまたは純度 99.99 % の窒素、流量 3 m ³ /分の排気	純度 99.5 % の窒素、流量 2.5 m ³ /分の排気	純度 99.95 % のアルゴン オプション: 窒素、酸素、流量 2.5 m ³ /分の排気	純度 99.99 % ⁵ のアルゴン、流量 5~7 m ³ /分の排気	純度 99.99 % ⁵ のアルゴン、流量 5~7 m ³ /分の排気
保証 ⁶	12 か月	12 か月	12 か月	12 か月	12 か月	12 か月
アクセサリ						
オートサンブラ	オプション	付属	オプション	オプション	オプション	オプション
水冷システム	不要	冷却水の供給が必要	不要	必要、付属せず	必要、付属せず	必要、付属せず

1. ICP-OES および ICP-MS では、これらのサンプル数を達成するにはスイッチングバルブを取り付ける必要があります
2. 機器のみのダイナミックレンジ、感度を高めるサンプル導入デバイスは含まれません
3. 高さは選択したモデルによって異なります
4. MP-AES は窒素のみを必要とし、窒素ジェネレータによって周囲の空気から抽出が可能です。あるいは、窒素ボンベを使用することもできます
5. 汚染を制御する必要があるアプリケーション、つまり半導体用薬品の不純物を測定するアプリケーションでは、少なくとも 99.999 % のアルゴン純度が必要になる場合があります
6. アジレントには、さまざまな延長保証およびサポートオプションがあります

カラーコード凡例

原子分光分析では測定不可

10

原子分光分析では測定が難しい元素

原子分光分析を使用して測定できない、または特殊なアプローチが必要となる元素がいくつかあります。これらの元素は次のとおりです。

N、O、Kr、Xe

窒素と酸素は、実験室環境の周囲の空気に豊富に含まれているだけでなく、通常は硝酸（ HNO_3 ）を用いて安定化される測定対象の水溶液にも存在するのが普通です。結果としてバックグラウンドレベルが高くなるため、特別なアプローチなしにこれらの元素を低濃度で測定するのは困難です。ICP-MS は、N および O に対する検出下限が最も優れていますが、ガスサンプリングインタフェースや GC-ICP-MS などの代替の「ドライ」サンプル導入アプローチが必要になります。これらの元素のルーチン分析には、原子分光分析に代わる技術が推奨されます。

Kr と Xe はガスであるため、検量線作成が簡単ではありません。また、イオン化が不十分であり、ICP プラズマをサポートするために使用される高純度アルゴン中に微量レベルで存在する可能性があります。これらの元素は、適切なサンプル導入システムを使用すれば、ICP-MS を使用して測定可能です。例えば、Xe（ヘリウム中の 100 ppm Xe ガス標準として）は一般的に、チューニングや GC-ICP-MS アプリケーションの内部標準として使用されます。

F、Cl

これらは、反応の化学的性質を活用して F または Cl イオンを測定可能なプロダクトイオンに変換できるトリプル四重極 ICP-MS を使用すれば、比較的低濃度での測定が可能です。Cl はシングル四重極 ICP-MS を使用して測定できますが、バックグラウンドシグナルが高いため検出下限が悪くなります。

H、He、Ne

これらの元素は、どの原子分光分析技法を使用しても測定できません。これらの元素が、いずれかの光学技術で測定可能な範囲の光を放出または吸収しないためです。H と He は ICP-MS の測定質量範囲外であり、Ne はアルゴンプラズマでイオン化されないため、ICP-MS では測定不能です。

Ar

アルゴンは、ICP-OES と ICP-MS の両方のプラズマのソースガスとして使用されます。したがって、Ar はバックグラウンドレベルが非常に高く、これらの技法を使用して測定することは困難です。

寿命の短い元素

At、Fr、Rn などの元素や原子番号が 99 を超える元素は放射性が高く、別の元素や同位体に短時間で崩壊します。一部の元素（例えば、ラドン（Rn））は自然に発生しますが、これらの放射性元素は多くの場合、寿命が短すぎて原子分光分析を使用した測定はできません。これらの元素を決定するために使用される通常のアプローチは、放射分析技術（放射性崩壊カウント）です。

同位体比の測定

質量分析測定（ICP-MS）が有用な高度なアプリケーションの 1 つに、元素の個々の同位体の分離測定があります。この機能により、2 つ以上の同位体の比率を決定できます。これは、同位体のアバンダンスが自然に変化するアプリケーションに役立ちます。例として地質年代学があります。岩石の年代に応じて、特定の元素（Pb、Hf、Sr など）の天然同位体存在比が変化します。気候科学では、海底堆積物やサンゴに取り込まれた鉱物の同位体比と元素比を使用して、過去の海水温の推定も可能です。

同位体比分析は、核燃料生産、元素分別研究、考古学、生物学的トレーサ研究などのアプリケーションでも使用されます。同位体比測定は、同位体希釈質量分析（IDMS）として知られるキャリブレーション技法の基本でもあります。IDMS は、計測研究所などのラボで使用され、またトレーサビリティが要求される、優れた精度と確度が不可欠な標準物質の認証によく用いられます。

測定する必要がある元素とサンプルの数

元素分析手法を選択する際には、測定する必要がある元素の数とサンプルの数も重要な考慮事項です。ICP-OES と ICP-MS はどちらも、1 回の取り込みで必要なすべての元素を測定します（同時分析）。フレイムおよびグラファイトファーンエス AAS および MP-AES は、元素を順々に測定します（逐次分析）。同時測定は、サンプルバイアルに 1 回アクセスするだけですべての分析対象物が測定されるため、逐次測定よりもはるかに高速です。多くのサンプル（50 個超）で多くの元素（10 種類超）を測定する必要がある場合、逐次手法は時間がかかります。

例えば、GFAAS を使用して単一の元素を測定する場合、測定される元素に応じて異なりますが、それぞれで約 2 ～ 3 分かかります。すなわち各サンプルの 3 回の繰り返しで 5 つの元素を測定するには、サンプルごとに約 30 ～ 45 分かかることになります（5 つの元素 x 3 回の繰り返し測定 x 繰り返しごとに 2 ～ 3 分）。したがって 1 台の GFAAS では、24 時間で 3 回測定が約 240 セット可能

です。つまり、1 元素で 240 サンプル、4 元素で 60 サンプル、10 元素なら 24 サンプルの測定が可能です。

対照的に、スイッチングバルブを使用して構成した場合、ICP 技法では約 30 秒（ICP-OES の場合）または 1 分（ICP-MS の場合）のサンプル間分析時間で 50 元素以上の 3 回測定が実施できます。これは、ICP-MS では 1 日あたり約 60,000 セット、ICP-OES では最大 125,000 セットの 3 回測定に相当します。

フレイム AAS を除くすべての手法は自動運転が可能であるため、オートサンプルラをセットして、機器を 1 日 24 時間稼働できます。安全上の理由から、フレイム AAS は継続的に監視する必要があります。そのため、運転は業務時間中に限られます。



図 9. オートサンプルラを使用すると、生産性が向上し、機器を自動で運転できるようになります。

直線範囲

各原子分光分析の技法で測定できる元素濃度は、それぞれ異なります。各技法は、微量レベル（10 ppb 未満）を測定できる GFAAS および ICP-MS、10 ppb を超える高レベルを測定できるフレイム AAS、MP-AES、および ICP-OES に分けることができます。

しかし、それがすべてではありません。サンプルは、微量濃度からパーセントレベルまで、さまざまな濃度の元素を含んでいる可能性があります。例えば、100 ppm の Na と 10 ppb の Mo の両方が含まれるサンプルがあるとします。

サンプルはいつでも希釈または濃縮できますが、これには時間がかかり、エラーの原因となる可能性があります。最高の生産性と精度を得るには、ICP-OES や ICP-MS などの多元素分析技術を用いて、1 回の分析でこれら異なる濃度レベルを測定できなければなりません。また、一部の元素はサンプル間で大きく濃度が異なる可能性があるため、1 つの技法で測定できる各元素の濃度範囲も重要です。1 つの分析技法の濃度範囲は通常、その直線ダイナミックレンジ（検出器が濃度の変化に対して直線応答を与える範囲）により表されます。



図 10. 土壌、汚泥、水などの環境サンプルには、一部の高濃度の元素とその他の非常に低濃度の元素が含まれているのが普通です。ICP-OES や ICP-MS などの多元素分析技術は、これらの濃度差に 1 回の測定で対応できることが重要です。そうでなければ、同じサンプルを複数回測定する必要があり、それに伴いサンプルの前処理も実行する必要があります。

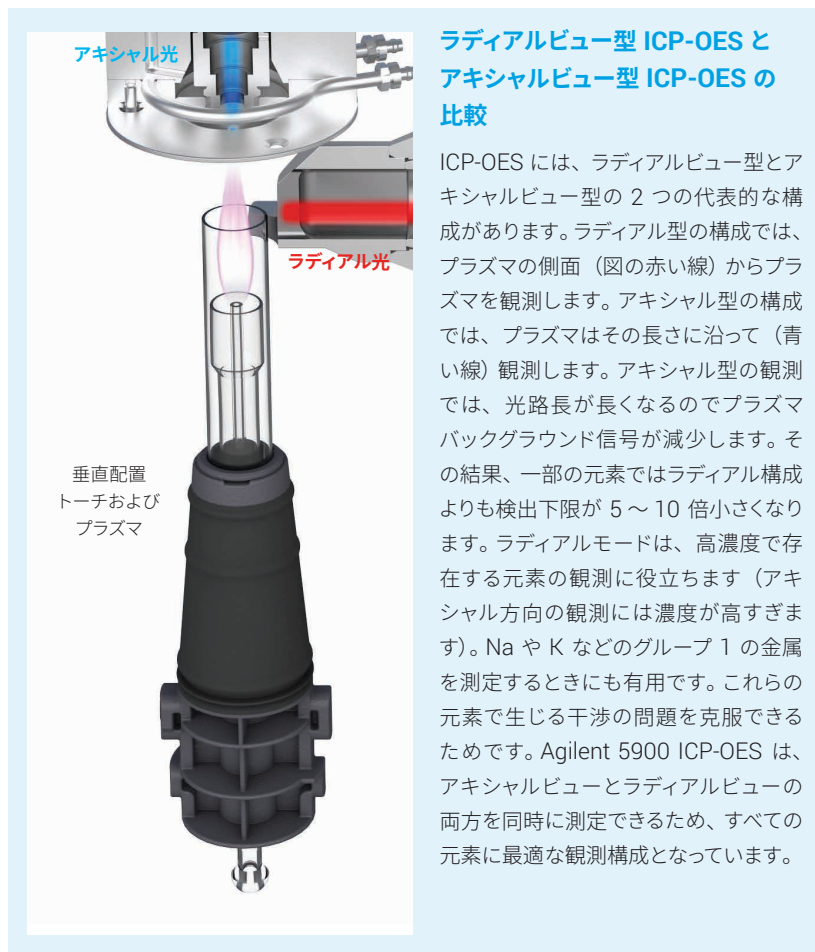
サンプルに含まれる可能性のある各元素の濃度範囲に対応できる技法を選択しなければなりません。ラボで受け取るサンプルの濃度が大部分未知の場合は、ICP-MS などの広範囲の技法を選択して、測定を確実に実行できるようにする必要があります。逆に、1 つまたは 2 つの元素の濃度を監視していて、その濃度が 100 ppm レベルであることがわかっている場合は、より簡単で安価なフレイム AAS システムが適しています。各手法の測定範囲を比較した表 2 を参照してください。

表 2. 各原子分光分析技法で測定可能な濃度範囲。各技法についてバーが示すのは、ベース機器の一般的な検出下限と測定上限の間の範囲です（サンプル導入システムによる範囲の拡張は考慮しません）。

	< ppq				ppt				ppb				ppm				
	1	10	100	1000	1	10	100	1000	1	10	100	1000	1	10	100	1000	%
フレイム AAS																	
MP-AES																	
ICP-OES																	
GFAAS																	
ICP-MS																	
ICP-QQQ																	

検出下限

各分析技法で達成できる検出下限（DL）は、目的とする分析にその技法が適しているかどうかを判断する際の重要な要素になります。多くの規制対象メソッドには、対象のサンプルの種類の最大許容濃度が含まれており、選択した技法により、そのメソッドを用いてそれらの濃度を確実に測定できなければなりません。メソッドには、信頼性の高い分析を実現できる最低濃度を確立するために使用するアプローチが定義されている場合があります。この最低濃度は、定量下限（または定量化）（LOQ）と呼ばれることもあります。LOQ は通常、「機器検出下限」（IDL）よりも 3 ～ 10 倍高くなります。よく引用される別のパラメータとして、「メソッド」検出下限（MDL）があります。これにはサンプル希釈係数や、サンプル前処理手順からのあらゆる寄与（汚染など）が含まれます。



ラディアルビュー型 ICP-OES と アキシアルビュー型 ICP-OES の 比較

ICP-OES には、ラディアルビュー型とアキシアルビュー型の 2 つの代表的な構成があります。ラディアル型の構成では、プラズマの側面（図の赤い線）からプラズマを観測します。アキシアル型の構成では、プラズマはその長さに沿って（青い線）観測します。アキシアル型の観測では、光路長が長くなるのでプラズマバックグラウンド信号が減少します。その結果、一部の元素ではラディアル構成よりも検出下限が 5 ～ 10 倍小さくなります。ラディアルモードは、高濃度で存在する元素の観測に役立ちます（アキシアル方向の観測には濃度が高すぎます）。Na や K などのグループ 1 の金属を測定するときにも有用です。これらの元素で生じる干渉の問題を克服できるためです。Agilent 5900 ICP-OES は、アキシアルビューとラディアルビューの両方を同時に測定できるため、すべての元素に最適な観測構成となっています。

一般に、「微量元素」分析技術である GFAAS および ICP-MS は、他の原子分光分析技法よりも検出下限が大幅に小さな値となっています。しかし、検出下限の話はそれよりも複雑です。多くの場合、感度とバックグラウンド信号がそれぞれの元素によって異なるため、各技法で一部の元素に対して他の元素よりも優れた性能が得られることがあります。例えば ICP-OES では、非常に強い発光線は感度が高いため、強度の低い発光線よりも DL が小さな値になります。同様に ICP-MS の場合、同位体が多いほどアバンダンスが少ない同位体よりも感度が高く、DL が小さな値となります。

金属分析ラボで ICP-MS が急速に採用されている理由の 1 つは、非常に低い濃度で測定されることの多い元素の DL がこの技法では一般に小さい値であるためです。このようなグループには、Cr、As、Cd、Hg、Pb などの多くの重金属が含まれます。ICP-MS の DL が高い元素は、一般的に高いレベルで測定される Na、K、Ca、S、Fe などのミネラル元素の分析対象物である傾向があります。

サンプルマトリックスと主要元素の組成も DL に影響を与える可能性があります。例えば元素の DL は、特定のサンプルマトリックスのスペクトルの干渉によって大幅に悪化する可能性があります。ラボの環境や試薬品質も、各技法によりルーチンで達成できる実際の DL に大きな影響を与えます。DL が最も小さな値の感度の高い技法では、最も純度の高い薬品やクリーンルームなどの最高の空気品質が必要とされるとよく言われます。ただしこれらの要因に依存するのは、技法自体ではなく、達成可能な報告限界です。例えば、埃の多いラボ環境によって引き起こされる試薬品質の低下やサンプル汚染により、ICP-MS で本来達成可能な ppt およびサブ ppt レベルの DL を達成できなくなる恐れがあります。しかし、最低報告レベルが ppb レベルならば問題にはなりません。

干渉

干渉は、測定結果に影響を与える恐れのあるサンプル測定中の相互作用です。原子分光分析における干渉は、次の 3 つのグループに分類できます。

- － サンプルマトリックスまたはそれが調製された溶液によって引き起こされる物理干渉
- － サンプルの成分と分析対象物の相互作用によって引き起こされる化学干渉
- － ある元素で測定された信号が、波長または質量スケールで別の元素の信号から完全に分離されていない場合に生じるスペクトル干渉

それぞれの技法は、3 種類の干渉からの影響をさまざまな程度で受けます。これを表 3 にまとめます。原子分光分析にはさまざまなレベルの干渉がありますが、干渉の影響を打ち消す方法はすべての技法で確立されています。これは、ハードウェア構成、使用条件、およびソフトウェアツールにより実現されます。あるいは、サンプル前処理法や品質管理手順によっても実現されます。干渉の違いが、ラボで技法を選択する際の主要な要因であってはなりません。ただし、分析する多くのサンプルで組成がわからない場合は（通常は「未知」サンプルと呼ばれます）、メソッド作成中に干渉に対処する必要があります。

物理干渉

表 3. 各技法におけるさまざまなタイプの干渉の発生の比較 (点が多いほど干渉のレベルが高い)

干渉の種類	原子分光分析の技法					
	フレイム AAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
物理干渉	●●	●	●●	●●	●●	●●
化学干渉	●●●	●●●●	●●	●	●●	●●
スペクトル干渉	●	●	●●	●●●	●●	●

マトリックスと溶媒のレベルの変化により、溶液の粘度、表面張力、蒸発速度が変化して測定信号レベルに差が生じると、物理的な干渉が発生します。物理干渉は、液体のポンピングを伴うすべての技法で起こります。これらの影響は通常、サンプル導入システムで発生しますが、サンプル前処理段階、例えば溶液のピペッティング中などにも影響を与えることがあります。物理影響の原因として次のようなものがあります。

- － 標準とサンプルの調製に使用される溶媒が異なる（例：HCl と HNO₃、または水系溶媒と 10 % アルコール）
- － 標準とサンプル間で酸レベルまたは有機溶媒が異なる（例：0.1 % の酸で調製された標準と 10 % の酸で調製されたサンプル）
- － 標準と比較して、サンプル内の主要元素のレベルが異なる（例：高レベルの溶存炭素を含むか、または 1 % の溶解固形分を含むサンプル分解物の単純な合成標準）。

物理干渉に対処するためにはいくつかのアプローチがありますが、最も広く使用されているのは、マトリックスマッチング、標準添加、および信号補正です。

マトリックスマッチングとは、ユーザーがサンプルの主要成分を特定し、同様のマトリックスで標準（およびブランク、QC 溶液など）を調製する方法です。これは、同じ量の酸を追加するだけの簡単な操作の場合もあれば、サンプル前処理と希釈に使用すると同じ溶液で標準を調製するなど、より高度なアプローチの場合もあります。標準がサンプルと同じマトリックス内にあれば、物理影響は両方で同じであるので、信号の違いは最小限に抑えられるはずです。

標準添加は、マトリックスマッチングの高度な形式であり、標準溶液がサンプル自体に追加され、マトリックス組成のいかなる変動も排除します。原理的には魅力的で、一部の業界で広く使用されていますが、標準添加には欠点として、それぞれの異なる種類のサンプルを独自の標準添加スパイクのセットを使用してキャリブレーションする必要があるという点があります。

信号補正は通常、内部標準（ISTD）として非ターゲット元素を追加することに基づきます。理想的な ISTD は、必要な成分ではなく、別の成分に影響を与えたり干渉を引き起こしたりせず、サンプルに自然に存在しない元素です。ISTD 元素は、すべての溶液（標準、ブランク、QC、および未知）に同じレベルで（多くの場合、オンラインミキシングコネクタを使用して自動的に）添加されます。物理干渉は通常、ソースに移送される溶液の総量に影響を与えるため、信号の変化はすべての元素に同じ程度の影響を与えるはずです。分析後、ISTD 信号の変化を使用して、分析対象物の信号を補正します。例えば、ISTD 信号が標準よりもサンプルで 10 % 低かった場合（90 % の回収率）、分析対象物の信号が同じ量だけ補正されます。この ISTD 補正は、サンプルマトリックスによる信号の損失を補正します。ISTD 補正は、原子分光分析全体で広く使用されており、物理干渉だけでなく長期ドリフトも補正できるという利点があります。多元素分析技術（ICP-OES および ICP-MS）は多くの場合、すべての成分に対してできる限り最良の補正を行うために、数種類の ISTD 元素を使用します。

化学干渉は、サンプルの導入または測定中に元素が化学的相互作用を受けるときに起こります。化学干渉は、フレイム AAS などの低温原子化ソースでより一般的に発生します。これは、フレイムの温度が低いと、サンプルの分解と解離、および測定成分の自由原子の生成効率が低下するためです。マトリックス成分が分析対象原子と結合して別の化合物を形成する場合、遊離した分析対象原子の数が減るため、分析対象物に特徴的な原子波長での吸光度が低くなります。したがって、標準の信号と比較して、生成される分析対象物の信号量に、サンプルマトリックスとその中に存在する特定の元素が影響を与える可能性があります。フレイム AAS における化学干渉は、高温のフレイムを使用するか、化学修飾剤を添加することで低減できます。

イオン化干渉は、高温のフラーム AAS 分析に影響を与える可能性のある別の種類の化学干渉です。イオン化干渉は、容易にイオン化される元素が原子の形からイオンに変換されるときに起こります (ICP-MS の場合と同様です)。イオンが形成されると、原子吸光分光分析では定量化できません。

スペクトル干渉

図 11 を参照)、少なくとも 2 つの発光線が接近して存在する確率が高くなり、互いに干渉する可能性があります。ICP-OES に元素ごとに複数の発光線を監視する機能がある場合は、分析用に干渉のない線を選択するだけで、スペクトル干渉を回避できます。

EDS spectrum showing intensity versus energy (eV). The spectrum displays several peaks corresponding to different elements. The most prominent peak is for Fe at 2306 eV. Other significant peaks are labeled for Cu at 2306 eV, Cu at 2896 eV, Al at 2771 eV, and W at 2978 eV. The x-axis ranges from 2310 to 2980 eV, and the y-axis represents intensity in counts, ranging from 0 to 250,000.

16

コスト

設置コスト

機器の購入価格だけでなく、原子分光分析機器を設置するために資金を使ってラボに大幅な変更を加えなければならない場合があります。一般的な要件のリストを次に示します。

- － 排気
- － ガス供給
- － サンプル前処理用のドラフトチャンバ(サンプルの種類によって異なる)
- － マイクロウェーブ装置などのサンプル前処理用装置(サンプルの種類によって異なる)
- － 大型分析機器のサイズと重量に対応できる実験台
- － 空調
- － 冷却水 (GFAAS、ICP-OES、または ICP-MS 用)
- － 機器をラボに搬入する際のアクセスおよびリフト機能
- － 単相電源 (通常、機器は別回路)
- － 適切な訓練を受けた、または経験豊富な分析担当者

ppt レベルで元素を測定する場合

- － 無塵状態を実現するクリーンルームまたは層流フード
- － 高純度グレードの試薬
- － 高グレードの標準

原子分光分析機器に必要なユーティリティと設備

継続的なコスト

原子分光分析の技法ごとに、メンテナンスと消耗品に関する要件が異なります。予算の中に機器の消耗品とサービスのコストを考慮する必要があります。各技法で必要になるものの概要は次のとおりです。

ユーティリティコスト

ガスと電力が、原子分光分析に関連する最大のユーティリティコストです。例えばアルゴンの質と量は技法によって異なります。GFAAS のアルゴン（または測定する元素によっては N_2 ）の使用量はわずか 3 L/分ですが、ICP-OES および ICP-MS のプラズマベースの技法は約 20 L/分を使用します（プラズマはアルゴンによって燃料が供給されるためです）。ICP-MS には、 He 、 H_2 、 NH_3 、および O_2 を少量供給する必要がある場合があります（メソッド要件によって異なります）。ICP-OES も、GFAAS および ICP-MS と同様高純度の（最低でも）99.99 % アルゴンが必要です。

フレーム AAS では、測定の必要がある元素に応じて、圧縮空気、アセチレン、および亜酸化窒素ガスが必要になります。

MP-AES はユーティリティ費が最も低いため、1 サンプルあたりのコストも最も低くなります。継続的な供給が必要なのは窒素のみで、窒素ジェネレータを使用して周囲の空気から取り出すことができます。プラズマを点火するのに、99.0 % の純粋なアルゴン（オンボードボトル内）の供給が少量必要です。MP-AES の電力要件は低く、必要とされるのは 10 A 電源のみです。

ICP-OES と ICP-MS はどちらも、他の技法よりも多くの電力を消費します。ICP-MS と ICP-QQQ の電力消費量が最も多く、どちらも通常継続的に作動する真空ポンプを備えています。ICP-MS と ICP-QQQ ともに、個別の 30 A 電源が必要です。ICP-OES には 15 A の電源が必要です。

地域の気候に応じて、どの技法でも空調が必要になる場合があります。ラボは 15 ~ 30 °C および湿度 20 ~ 80 % の範囲内に保つ必要があります。

1 サンプルあたりのコスト解析に基づいてコストを比較することが重要です。ICP-OES と ICP-MS はいずれも、サンプルのバッチを短時間で測定できる多元素分析技術です。運転中はより多くのガスとより多くの電力を必要としますが、同じ数のサンプルを測定するのに他の技法よりも時間がかかりません。

ルーチンメンテナンス

すべての原子分光法技法は、定期的な洗浄とメンテナンスが必要です。測定サンプルが多いほど、またサンプルが複雑になるほど、必要なメンテナンスも多くなります。特に、超微量レベルの分析を実施する場合は、GFAAS および ICP-MS (ICP-QQQ を含む) の高感度技法ではより頻繁な洗浄が求められます。

機器を毎日使用している場合は、次のメンテナンス作業を実行することが想定されます。

毎日

サンプル導入エリアを検査して洗浄します。これには、ネブライザ、スプレーチャンバ、トーチ、バーナーまたはグラファイトチューブ、ポンプチューブ、および廃液タンクが含まれます。これらのメンテナンス項目は、構成部品が異なる GFAAS を除いて、すべての技法で類似しています。これらの作業には最大 30 分かかります。一部の機器では、毎朝システム状態レポートをオペレータに自動的に提供し、メンテナンスが必要な場合はその詳細を知らせてくれます。

週 1 回

サンプルが加熱される領域（トーチコンパートメントなど）を検査して洗浄します。これらの作業には30～60分かかります。

原則として、すべての技法で毎日/週 1 回のメンテナンス要件は同じです。ただし、GFAAS、ICP-OES、および ICP-MS には、不定期で実行するメンテナンスタスクが多くあります。これらのタスクには、冷却システムの水位と真空ポンプのオイルレベルのチェックなどがあります。

使いやすさと分析担当者に求められるスキル

分析機器には、分析担当者に高度なスキルを求める必要がないように、高レベルの自動化とソフトウェア機能が含まれる傾向が強まっています。サンプルの種類が一般的なものの場合、機器に付属のメソッドとツールが、正確な結果を確実に報告する手助けをしてくれます。

フレーム AAS および MP-AES の操作には、熟練度はあまり必要とされません。GFAAS では、高度な化学的知識と、より低い検出レベルが要求されるため、より高いレベルのスキルが必要とされます。また、GFAAS は通常、自動化された機能が少ないため、メソッドの作成と分析は分析担当者のスキルに依存します。

ルーチンメソッドが確立されれば、原子分光分析の日常的な操作は比較的簡単になります。新しいメソッドの作成には、より高度なスキルが必要です。より複雑な多元素メソッドを作成し、より多様なサンプルの種類を扱うには、より高いスキルレベルが要求されます。最新の原子分光分析装置には通常、タスクが難しくなった場合でも不慣れな人をサポートするためのメソッドライブラリやソフトウェアワークフローガイドなどのリソースが用意されています。

表 4. さまざまな原子分光分析技法のメソッド作成における複雑さの相対比較

	フレーム AAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
メソッド作成の 複雑さ	🎓	🎓	🎓🎓🎓	🎓🎓	🎓🎓	🎓🎓🎓

メソッド – 規制メソッドと事前作成されたメソッドの可用性

規制メソッド

多くの典型的な元素分析には、さまざまな国で政府による規制があります。例えば、飲料水中の金属の測定には、米国環境保護庁（EPA）による規制があります。EPA は、飲料水について次のメソッドを公布しています。

- 200.5 軸方向観測型誘導結合プラズマ原子発光分光分析による飲料水中の微量元素の測定（2003）
- 200.7 誘導結合プラズマ原子発光分光分析による水および廃棄物中の金属および微量元素の測定（1994）
- 200.8 EPA メソッド 200.8 誘導結合プラズマ質量分析による水および廃棄物中の微量元素の測定（1994）
- 200.9 安定化温度グラファイトファーンエス原子吸光分析による微量元素の測定（1994）

これらの各メソッドについて、必要となる分析技法は選択したメソッドによって決まります。同様に、遵守する必要がある規制によって、メソッドが決定される可能性が高くなります。

元素分析には、世界で 1500 を超える標準的なメソッドがあります。例えば、職場の空気中のモリブデンの測定（[GB / T 17087](#)）などの非常に具体的なものから、水中の 26 元素の測定（[USEPA 200.8](#)）などの幅広いものまでさまざまです。

事前に作成されたメソッドとメソッド作成

多くの機器には、飲料水中の元素の測定などの一般的な分析タイプに適した一連のメソッドテンプレートが付属しています。提供されているメソッドは、規制に関する分析用のものが多くあります。分析が通常とは異なる場合、または非常に具体的な要件がある場合は、ご利用の機器用に公開されているメソッドを見つけるか、独自に作成する必要があります。

フレーム AAS およびグラファイトファーンエス AAS などの単一元素分析法は長い間利用されており、多くの分析対象物およびサンプルの種類に対して確立されたメソッドを見つけるのが容易です。

ICP-OES および ICP-MS で使用される多元素メソッドは、より多くの変数があるため、設定がより複雑です。これらのメソッドでは、既存のメソッドを新しい機器に移行するときに、より多くの変更が必要になる場合もあります。

サンプル前処理

液体サンプル



図 12. 何らかの原子分光分析技法を使用してサンプル測定を行うためには、サンプルは通常液体の形で導入されます。GFAAS を除くすべての技法では、ネブライザを使用して液体サンプルをエアロゾルにします。GFAAS では、シリンジを使用して液体サンプルを注入します。

従来の分析では、フレイム、ファーンズ、およびプラズマベースの原子分光分析を使用して測定されるサンプルは液体の形で導入されます。すでに液体であるサンプルでも、測定前に調製が必要になることがよくあります。このサンプル前処理には、分析対象物が溶液中で安定した状態を維持することを保証するために、ろ過、酸性化、分解、またはその他の形式の安定化が含まれる場合があります。

多くの規制関連のメソッドまたは標準的なメソッドでは、使用するサンプル前処理プロセスが指定されています。さまざまな種類のサンプルの前処理を行うための「レシピ」もオンラインで豊富に紹介されています。例えば、[アジレントは幅広い分析について説明するアプリケーションノート](#)を公開しています。

固体サンプル



図 13. 土壌、岩石、または鉱石のサンプルの元素含有量の決定は、原子分光分析の代表的なアプリケーションです。

土壌と堆積物のサンプルは多くの場合、処理前に乾燥させます。岩石や鉱石などのサンプルは、分析する代表的なサンプルを確実に得るために、微粉末に粉碎し、混合してからサブサンプリングします。

次に、土壌、堆積物、または岩石のサンプルは、酸処理され、分析する元素（分析対象物）を溶液に抽出します。この酸処理プロセスは分解と呼ばれます（私たちの胃の分解プロセスに似ています）。

微量分析では、分解およびサンプルの移送または保管ステップを、石英やポリマーなどの不活性材料で作られた容器内で行う必要があります。ガラス材料には酸性溶液に浸出する可能性のある元素が含まれているため、ホウケイ酸ガラスまたはソーダガラス製の容器は微量金属分析に使用してはなりません。ガラスはまた、溶液から微量元素を吸着するため、不安定性と回収率の低下につながります。

分解、希釈、ろ過

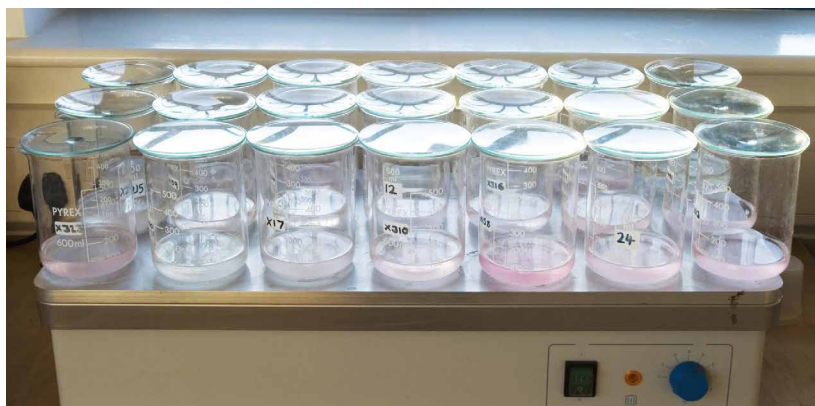


図 14. 元素を溶液に放出するために、サンプルを酸で分解しなければならない場合があります。

測定する元素とサンプルの種類によっては、サンプルを酸で分解しなければならない場合があります。分解およびその他のサンプル前処理に関する要件は、アプリケーションとメソッドによって異なります。規制に関するメソッドまたは標準的なメソッドでは通常、実施する必要のあるサンプル前処理法が指定されています。

サンプルを分解するには、酸を入れたビーカーに入れ、ホットプレートで（実験室のドラフト内で）加熱します。マイクロウェーブ分解システムまたは「ホットブロック」システムを使用することもできます。ホットブロックシステムは、一度に多くのサンプルを処理でき、ホットプレートよりも優れた温度制御を実現します。マイクロウェーブ装置は「密閉容器」を使用して、より高い温度と圧力を実現できるようにし、分解を促進します。

サンプルの分解に使用する酸は、測定するサンプルの種類と元素によって異なります（有用なリソースとして、[Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry](#)（分析化学における分解メソッドハンドブック）があります）。モリブデンのような分析が難しい元素は、溶液に入り込み、溶液にとどまるようにフッ化水素酸（HF）などのより攻撃的な酸を必要とします。実際には、サンプルを分解するために酸を組み合わせる必要が生じる場合があります。サンプル前処理中にフッ酸を使用する必要がある場合、この酸はガラスを腐食するため、不活性な部材を使用しなければなりません。アジレントは、[ICP-OES 用の不活性サンプル導入システム](#)など、原子分光分析装置用の不活性部品を提供しています。

サンプル前処理の最終ステップは、希釈と（場合によっては）ろ過です。メソッドでは通常、サンプルを希釈する最終容量が指定されます。サンプルを機器の校正範囲に入れるために、またはサンプル中の総溶解固形分（TDS）のレベルを機器が処理できるレベルまで下げるために、さらに希釈しなければならないことがあります（これは技法および機器モデルによって異なります）。溶解しない粒子を含むサンプルはろ過する必要があります。そうしないと、粒子が機器サンプル導入システムの詰まりの原因になります。

有機物のサンプル前処理

オイルサンプルなどの有機化学物質は通常、適切な有機溶媒（ヘキサン、キシレン、トルエンなど）を使用して、「希釈」というアプローチで分析できます。ただし、サンプルに大きな粒子がある場合（摩耗金属分析用のオイルサンプルなど）、それらを分解する必要があります。

有機物を測定するには、特定の部品を機器に取り付け、特定の機器設定を行う必要がある場合があります。AA、MP、および ICP-OES では、有機サンプルが原因の炭素がプラズマ Torch または フレームバーナーに蓄積するのを防ぐことが重要です。ICP-OES または ICP-MS を使用して有機溶媒を測定する場合、トーチに（アルゴン中の 20 % 混合物として）酸素ガスを添加してマトリックスを分解し、トーチのインジェクタまたは ICP-MS インタフェースコーンへの炭素堆積を回避します。ICP-MS では、酸素を添加すると標準のニッケルコーンが急速に劣化するため、有機溶媒を分析する場合は、インタフェースコーンをプラチナコーンと交換する必要があります。

[Agilent FilterMate ろ過システム](#)を使用すると、同じチューブを使用してサンプルを分解、ろ過、分析できます。フィルタチューブはホットブロック分解システムと互換性がありますが、マイクロウェーブ分解システムでの使用には適していません。



溶媒固有の機器コンポーネント

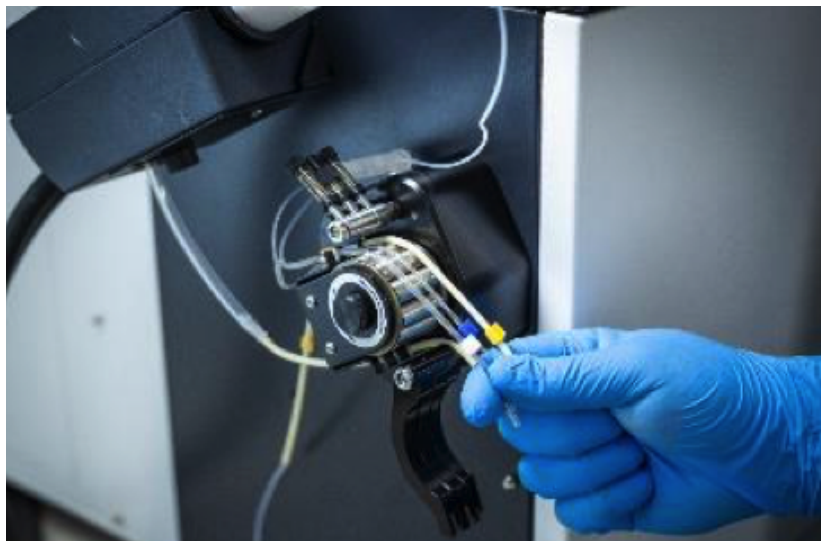


図 15. ポンプチューブは、使用する溶媒への耐性がなければなりません。

機器のポンプで使用するチューブは、使用している溶媒に耐性がなければなりません。例えば、アジレントでは [AA](#)、[MP-AES](#)、[ICP-OES](#)、および [ICP-MS](#) 装置で使用するさまざまな溶媒用のチューブを用意しています。

サンプル導入システム全体を、使用している溶媒に耐性のあるものと交換しなければならない場合があります。例えば、分析担当者の多くは、有機サンプルで使用するために別のコンポーネントセットを用意しています。

検量線

原子分光分析技法は、標準と呼ばれる既知の濃度の溶液と比較して、対象元素の濃度を測定します。測定値と既知の標準の濃度との関係を定義するプロセスは、「検量線」と呼ばれます。既知の標準は通常、認定された検量線溶液または標準物質です。通常、検量線溶液は機器のサプライヤから入手できます。例えばアジレントは、[さまざまな単一元素および複数元素の認定済み標準](#)を提供しています。化学薬品のサプライヤも標準溶液を製造・供給すると同時に、米国国立標準技術研究所（NIST）などの標準物質の製造業者が、さまざまな業界やアプリケーションに関連する認定済みの標準参照物質（CRM/SRM）を提供しています。CRM および SRM は、機器のキャリブレーションに使用できるほか、品質管理（QC）サンプルとして用いて標準液の精度を独立してチェックすることもできます。

原子分光分析におけるキャリブレーションへの通常のアプローチは、対象の1つまたは複数の元素を含む標準原液から一連の標準液を調製する方法です。AASなどの単元素手法では通常、測定する元素ごとに個別の検量線を使用します。単元素標準は、対象元素の濃度についてのみ認定されています。ICP-OESやICP-MSなどの多元素分析技術では、多くの場合、対象の元素をすべて含む混合標準を使用します。ICP標準は、目的元素の正しいレベルについて認定されているだけでなく、他の元素が含まれないことについても確認・認定されているため、ICP標準はAAS標準よりもはるかに高価です。

標準原液は、未知サンプルで予想される濃度範囲をカバーする標準レベルになるように希釈します。次に、希釈した標準を、未知サンプルに使用するのと同じ方法を用いて測定します。各濃度レベルで各元素について測定された信号（吸収、放出、またはカウント）は、機器のソフトウェアによって処理され、信号と濃度の関係のプロットが得られます。

フレイム AAS などの比較的低温の原子ソースを使用する技法の場合、直線応答が得られるのは狭い濃度範囲のみです（図 16 を参照）。これは、吸光度と濃度の関係が直線性ではない高濃度で、正確な結果を得るのが難しいことを意味します。この問題は、サンプルを希釈して検量線の直線部分に入れるか、より高度な数学を使用して吸光度と濃度の関係を確立することで解決できます。

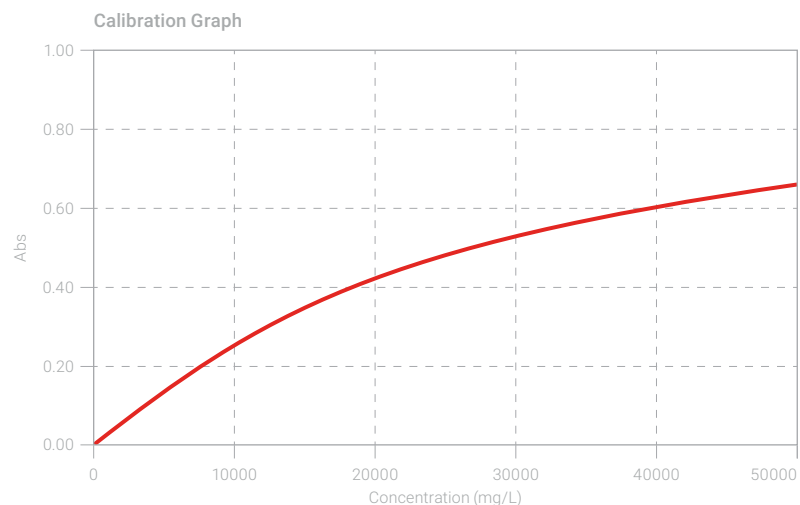


図 16. 吸光度と濃度の間の直線関係は、フレイム AAS などの手法では狭い濃度範囲しかカバーしない場合があります。したがってサンプルの濃度が検量線の直線範囲内になるようにサンプルを希釈するか、より高度な数学を使用する必要があります。ここに示す検量線グラフでは、直線関係は 10,000 mg/L までです。

高温（プラズマ）ソースを用いる機器（ICP-OES および ICP-MS）では、検量線は通常、数桁の濃度範囲にわたって直線です。これらの直線検量線の曲線近似は、 $y = ax + b$ として表すことができます。ここで、 a は傾き、 b は Y 軸切片です。この技法で広い濃度範囲にわたって直線応答が得られると、必要な標準が少なくなくて済むので検量線が容易になります。また、標準をサンプル濃度に厳密に一致させる必要がないため、メソッドはより柔軟です。5 桁をカバーする Na の直線 ICP-MS 検量線を図 17 に示します。この ICP-MS 検量線は、0.1 ~ 10,000 ppm の範囲で直線性があります。

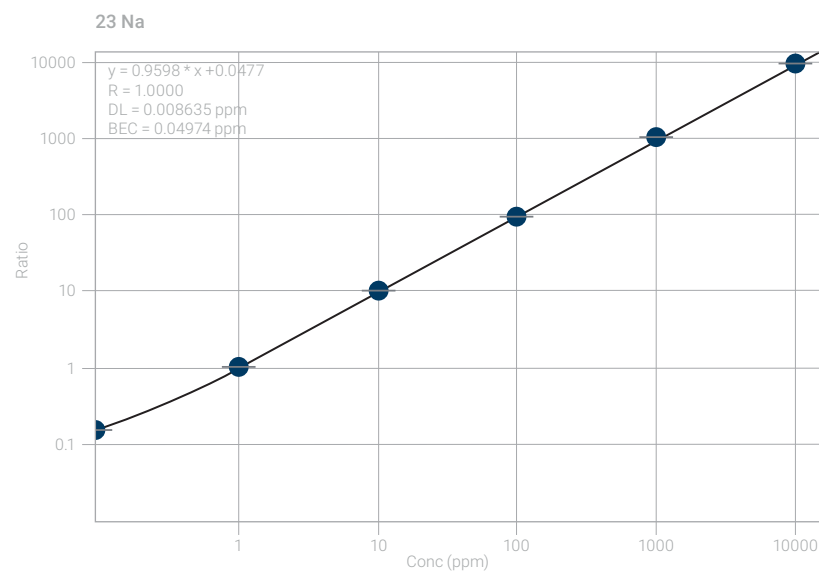


図 17. Na に対する ICP-MS 検量線は、0.1~10,000 ppm の範囲で直線性があります。

アプリケーション

原子分光分析は、幅広い業界にわたる幅広い測定に使用されます。表 5 は、さまざまな種類の測定において、どの技法が最も一般的に使用されているかを示しています。

さまざまなアプリケーションで一般的に用いられている技法

表 5. 原子分光分析が使用されている業界と、それぞれで一般的に使用されている技法。点が多いほど、その手法が一般的に使用されていることを意味します。

業界	主なアプリケーション	フレイム AAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
農業	土壌	●●	●	●	●●●	●●●	●
	植物	●●	●●	●	●●●	●●	●
	肥料	●●		●●	●●●		
大麻	製造/QC		●		●●	●●●	●
臨床研究	生体サンプル		●●			●●●	●●
エネルギーおよび化学	精密化学品の純度	●	●●		●●●	●●●	●● (高純度用途)
	再生可能エネルギー: バイオ燃料、太陽電池、燃料電池	●	●	●●	●●●	●●●	●●
環境	土壌	●●●	●●	●	●●●	●●●	●●
	水	●●●	●●	●	●●●	●●●	●●
	大気		●●		●●	●●●	●●
	産業および発電からの廃棄物のモニタリング	●			●●●	●●●	●
	廃棄物	●●●	●	●	●●●	●●	●

業界	主な アプリケーション	フレイム AAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
食品および飲料	食品安全性		●		●	●●●	●●
	栄養表示	●●	●	●●	●●	●	
	食品の真正性	●	●	●	●●	●●●	●●
法医学	ガラス、ペンキ、 インク分析		●		●●	●●●	●●
	射撃残渣		●●		●	●●●	●
地球化学 および鉱業	探査	●●●	●	●	●●●	●●	●
	生産(最終製品 モニタリング)	●	●	●	●●●	●●	●●
	研究および 地質年代学					●●	●●●
ライフサイエンス	単一細胞分析					●●	●●●
	生体イメージング					●●●	●●●
	プロテオミクス					●	●●●
	メタロミクス					●●	●●●
材料	セラミック	●	●		●●●	●●	●●●
	バッテリー	●	●		●●●	●●	●
	磁石	●	●		●●●	●●●	●●●
	触媒				●●●	●●●	●●
	グラスファイバー および光ファイバー		●		●	●●	●●●
金属および合金	超合金		●		●●	●●●	●●
	貴金属		●		●●●	●●	●●●
	鉄金属				●●●	●●	●

業界	主な アプリケーション	フレイム AAS	GFAAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
ナノ材料	研究開発および 製造					●●●	●●●
	環境モニタリング					●●●	●●●
	食品添加物					●●●	●●●
	一般消費財					●●●	●●●
原子力	燃料生産					●	●●
	廃止					●●	●●●
	原子炉冷却水監視					●●●	●●
石油化学	潤滑油中の 摩耗金属	●●		●●	●●●	●	
	原油	●●		●●	●●●	●●	●●
	プロセス制御				●●●	●●	●●
	燃料のQC	●●		●●	●●●	●●	●
医薬/バイオ医薬	創薬		●			●●	●●●
	抽出物と浸出物		●		●●	●●●	●
	製造/QC		●		●●	●●●	●
半導体	プロセス薬品の 純度		●		●●	●●	●●●
	シリコン ウエハ純度		●			●●	●●●
	高純度金属		●		●	●●	●●●

一般的な測定シナリオでの推奨事項

少数のサンプルの微量 (< 10 ppb) または超微量 (ppt) 濃度の測定

1 日あたり少数のサンプルを取り扱い、微量または超微量 (ppt) レベルで少数の元素を測定するラボの場合、次の 2 つのオプションがあります。グラファイトファーンエス原子吸光分析 (GFAAS またはグラファイトファーンエス AAS) または誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)。

GFAAS は 48 元素を測定できますが、ICP-MS は 86 元素を測定できます。GFAAS では測定できないものの、ICP-MS では測定できる一般的な元素は Br、C、Ce、Cl、F、Gd、Hf、Ho、I、La、Lu、Nb、Nd、Os、Pr、Re、S、Sc、Sm、Ta、Tb、Th、Tm、U、W、Y、および Zr です。ICP-MS を使用しても、C の検出下限は悪く、F には特殊な ICP-QQQ アプローチが必要です。

GFAAS は、ICP-MS よりも購入価格とランニングコストが低くなっています。ただし、ICP-MS は、はるかに高速な分析、はるかに広い直線ダイナミックレンジ、干渉の少ない測定を実現します。ICP-MS は、サンプルあたり 2 ～ 3 分の取り込み時間ですべての元素を測定するため、より多くの元素またはより多くのサンプル数を取り扱う場合、より高速で費用対効果が高くなります。対照的に、GFAAS はサンプル内の各元素を個別に測定し、各単一元素の測定に約 2 ～ 3 分かかります。GFAAS を使用して各サンプル 3 回の繰り返しで 5 つの元素を測定するには、サンプルごとに約 30 ～ 40 分 (5 つの元素 x 3 回の繰り返し測定 x 1 回ごとに 2 分) かかることを意味します。したがって 1 台の GFAAS では、24 時間で 3 回測定が約 240 セット可能です。つまり、1 元素で 240 サンプル、4 元素で 60 サンプル、10 元素なら 24 サンプルの測定が 1 日で可能です。

どちらの技法も、分析操作にはそれなりのレベルの知識とスキルが必要です。どちらも自動で運転できるため、オートサンプラをロードし、機器を離れて分析を完了できます。典型的な QA/QC ラボでは GFAAS がよく選択されますが、ラボが拡大していて、将来的に高いサンプル負荷に対応できるようにする必要がある場合、ICP-MS は拡大に必要な対象元素数の増大とより高いサンプルスループットに対応可能です。



ICP-MS の利点

ICP-MS が最適なのは次のような場合です。

- － サンプルあたり 10 種類を超える元素を測定する必要があるか、元素の数が将来増える可能性がある
- － GFAAS で測定できない元素を測定する必要がある
- － 1 日あたり 100 個を超えるサンプルがあるか、200 を超えるサンプルバッチがある
- － 未知のレベルで存在する可能性のある元素を測定するか、元素の濃度がサンプルごとに大きく異なる



GFAAS の有利な点

GFAAS が最適なのは次のような場合です。

- ー サンプルと元素の負荷が 1 日あたり約 240 回以下の微量濃度の定量が必要である（4 つの元素 x 24 時間で 60 サンプル）。これは、各測定で 3 回の繰り返しを想定しています。
- ー 分析対象物のおおよその濃度範囲が分かっていて、濃度がサンプルごとに大幅に変化しない
- ー 測定する必要のある元素の数が限られている
- ー 設備投資および、ラボのセットアップコストを最小限に抑え、運用コストを削減したいと考えている。



アジレントは、フレイム原子吸光装置と GFAAS を組み合わせた Duo 原子吸光システムを提供しています。低濃度の元素は GFAAS で測定され、高濃度の元素はフレイム AAS を使用して測定されます。いずれの技法とも同時にサンプルを測定できるため、サンプルのスループットが向上します。フレイム原子吸光装置は終夜運転ができないため、分析は分析担当者が装置を監視できる場合に限定されます。

50 を超えるサンプルに対して低濃度 (< 10 ppb) で 10 種類を超える元素を測定

10 ppb 未満の濃度で存在する 10 種類以上の元素をラボで測定する必要がある、1 日あたり 50 個を超えるサンプルを測定する場合は、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) が最適な手法です。ICP-MS は高濃度の元素も測定できますが、元素数とサンプル数が少ない場合は、フレイム AAS や MP-AES などの手法が高濃度の分析対象物を測定する低コストの選択肢になります。

ICP-MS には次のような特徴があります。

- － 3 分間のサンプル読み取りでほぼすべての元素を高速測定 (スイッチングバルブを使用する場合はサンプルあたり 1 分)
- － ほとんどの元素で高感度と低検出下限 (ng/L (ppt) またはサブ ppt レベルまで)。元素同位体比も測定可能
- － 同じ測定で 0.1 ppt 未満から 1000 ppm を超える濃度で元素を測定する能力
- － ほぼすべての測定干渉を解消できる能力
- － 有機溶媒や溶解固形分レベルが最大 25 % の溶液など、さまざまな種類のサンプルを測定する能力
- － クロマトグラフィー分離用の液体またはガスクロマトグラフィー、あるいは直接固体サンプリング用のレーザーアブレーション (LA) などの他の技法を用いた装置への接続
- － オートサンプラを使用した自動運転



どのタイプの ICP-MS が必要ですか？

ICP-MS は、シングル四重極 ICP-MS またはトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ と呼ばれます) の 2 つの一般的な構成で利用できます。ICP-QQQ は、タンデム ICP-MS または ICP-MS/MS と呼ばれます。どちらの構成でも 86 元素を測定できます。ICP-QQQ では F も測定できますが、シングル四重極 ICP-MS ではできません。

シングル四重極 ICP-MS は、ICP-QQQ よりも購入価格が低く、ランニングコストもわずかに低くなっています。ICP-QQQ は、実施するメソッドによりませんが、セットアップと操作により高いレベルのスキルが必要です。シングル四重極 ICP-MS 用に作成された多くのメソッドは、ICP-QQQ でも変更せずに利用できます。

ICP-QQQ の主な利点は、シングル四重極 ICP-MS では不可能なスペクトル干渉の解決ができることです。ICP-QQQ は、検出下限がはるかに良く、さまざまなサンプルの種類に対してより一貫性の高い結果が得られます。例えば、Si、P、および S の元素は、シングル四重極 ICP-MS で測定した場合、強いスペクトル干渉を受けるため、検出下限が比較的悪くなります。ICP-QQQ はこれらの干渉を克服し、これらの難しい元素が微量濃度で測定できます。



シングル四重極 ICP-MS

ICP-MS は次のようなラボに最適です。

- ー ルーチンで（多くの場合規制関連）ICP-MS メソッドを実行する
- ー F、Cl、Si、P、S などの「難しい」元素を含まない典型的な微量元素の範囲を測定する
- ー 環境サンプルなどの一般的なサンプルの種類を分析する
- ー 最も低い超微量レベル（ppt 未満）で元素を測定する必要がある



トリプル四重極 ICP-MS

ICP-QQQ は次のようなラボに最適です。

- ー 複雑なサンプルの種類を含み、F、Cl、Si、P、または S の分析を必要とし、または克服するのが難しい干渉を伴う要求の厳しいアプリケーションを対象とする
- ー 高純度材料または半導体プロセス薬品中の超微量レベル（ppt 未満）の元素を測定する必要がある
- ー 同重体（元素）干渉（ $^{204}\text{Pb}/^{204}\text{Hg}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$ 、 $^{176}\text{Hf}/^{176}\text{Lu}$ など）がある分析対象、または放射性同位体を測定する必要がある。地球化学関連、または核サンプルを測定するラボは、しばしばこの機能を必要とします。
- ー 主要元素の隣の質量で低濃度の元素を測定する必要がある（例：炭素マトリックス中の B、鋼中の Mn、ウラン中の Np など）
- ー 現在も将来も、できるだけ幅広いサンプルの種類と元素を取り扱うことができるようにしたい

多数のサンプル中の多種類の元素を中濃度から高濃度 (> 10 ppb) で測定

負荷の高いラバー数多くのサンプルで多数の元素を測定する必要がある場合は、ICP-OES や ICP-MS などの高速誘導結合プラズマ金属分析技法が必要になります。

これら 2 つの技法を比較する場合、ICP-OES と ICP-MS では測定できる濃度範囲が重複していることを理解することが重要です。すべての元素が一貫して 10 ppb を超える濃度である場合は、ICP-OES が最適な選択です。一部の元素で低濃度を測定する必要がある場合、または C、F、Cl、Br、または I を測定する必要がある場合は、ICP-MS をお勧めします。ICP-MS を使用しても、C の検出下限は悪く、F には特殊な ICP-QQQ アプローチが必要です。前述の「[測定する必要がある元素](#)」セクションを参照してください。

ICP-OES は、ICP-MS で測定可能な 1 兆分の 1 レベルまでの金属の濃度を測定することはできませんが、従来ならフレイム AA を使用して行われていた測定によく用いられています。

放射性元素 Np、Pu、Am、Ra、またはその他の非常にまれなアクチノイド元素 (Ac、Bk、Cf、Cm、Pa、Po) を測定する必要がある高度に特殊化されたアプリケーションでも、ICP-MS が必要になります。





ICP-OES

ICP-OES が最適なのは次のような場合です。

- 多数のサンプルがある（1 日あたり 1200 サンプル以上）。このような状況では、ICP-OES の高速性が必要になります。サンプル中の最大 74 元素の濃度を測定するのに 1 分もかかりません。
- 非常に高いパーセントレベルの総溶解固形分（TDS）または懸濁固形分を含むサンプルを測定する必要がある。ICP-MS もこのようなサンプルを測定できますが、ICP-OES でルーチンで実行する方が簡単です。
- 各元素が常に 10 ppb を超えるサンプルを測定している



ICP-MS

ICP-MS は、次の場合に適した選択肢です。

- 一部の元素を 10 ppb 未満のレベルで分析するか、将来的にこの性能が必要になる可能性がある（例えば、規制の変更のため）
- 元素同位体比の測定機能が必要
- 元素分析を、クロマトグラフィー分離用の液体またはガスクロマトグラフィー、または直接固体サンプリング用のレーザーアブレーション（LA）などの他の技法と組み合わせる必要がある

1 日あたり 100 個未満のサンプル中の 10 種類未満の元素を高濃度 (> 100 ppb) で測定

少数のサンプルで 100 ppb を超える濃度の数種類の元素を測定する場合、フレイム原子吸光分析 (FAAS、フレイムAAS、または単に AA と呼ばれます) またはマイクロ波プラズマ原子発光分析 (MP-AES) のいずれかが最適です。MP-AES は、フレイム AAS の 67 元素に対して、70 元素を測定できます。S、Ce、または Th を測定する必要がある場合は、MP-AES が 2 つの中で最良の選択です。ただし、AAS と MP-AES のいずれでも測定できない元素があります。

このような元素を測定する必要がありますか？

測定したい元素のリストに、Cl、I、または放射性 Tc または Pm が含まれている場合、AAS も MP-AES もこれらの元素を測定できないため、ICP-OES が最良の選択です。これらの元素を低レベル (< 20 ppm Cl または < 200 ppm I) で測定する必要がある場合、または測定したい元素のリストに Br、放射性 Np、Pu、Am、Ra、またははっきりとしないアクチノイド元素 (Ac、Bk、Cf、Cm、Pa、Po) が含まれている場合、ICP-MS が唯一の選択肢です。ただし、ICP-MS のコストが高いため、フレイム AAS、MP-AES、または ICP-OES で測定できる中濃度から高濃度の元素を含むサンプルを少数だけ測定する場合には、ICP-MS の導入はまず正当化できません。

MP-AES、ICP-OES、および フレイム AAS の違い

フレイム AAS は、最も低いコストで購入できる機器です。AAS に [Agilent ファーストシーケンシャル法](#) を使用した場合、MP-AES とフレイム AAS の両方のサンプル測定時間はほぼ同じです。ICP-OES は購入するのにコストがかかりますが、フレイム AAS または MP-AES よりもはるかに高速にサンプルを測定します。ICP-OES は、サンプル数または測定する元素の数が増える可能性がある場合に最適です。

MP-AES はランニングコストが最も低く、可燃性ガスを使用しません。自動運転が可能で、窒素ジェネレータと一緒に使用できる遠隔地での使用が理想的であり、必要となるのは電源のみです (ガス供給は不要)。



フレイム AAS の利点

フレイム AAS が最適なのは次のような場合です。

- 規制対象のフレイム AAS メソッドを使用する。通常は、食品および環境アプリケーションの場合です
- 標準的なメソッドを使用したい。フレイム AAS は長い間使用されてきたため、十分に文書化されたメソッドが数多くあります
- 週に数回、数個の元素のみを測定したい



MP-AES の利点

MP-AES は次のような場合に最適です。

- － サンプルの数が多し。オートサンプラを使用した夜間の自動運転により、大量のバッチが処理できます
- － フレーム AAS と比較して、ガス供給と消耗品のコストを削減したい
- － S、Ce、または Th を測定する必要がある
- － ラボが、石油化学プラントなど裸火が許可されない場所にある
- － ガスボンベの取り扱いまたは可燃性ガスの使用が、許容できない安全上のリスクとなる



ICP-OES の利点

ICP-OES が最適なのは次のような場合です。

- － 規制に関する ICP-OES メソッドを使用したい。多くの場合、食品および環境アプリケーションです
- － Cl または I を測定する必要がある
- － サンプル数または測定する必要がある元素数が増える可能性がある
- － サンプル中の元素の濃度が低下する可能性があり、検出下限を向上させる必要がある
- － オートサンプラを使用して、機器を夜間に自動運転したい

適度に低濃度（数十 ppb から低 ppm）の少数のサンプルの数個の元素の測定ですか？

1 日あたりのサンプル数が少なく、適度に低いレベル（10 ppb 以上）で少数の元素を測定するラボの場合、次の 3 つのオプションがあります。グラファイトファーンネス分析（GFAAS またはグラファイトファーンネス AAS と呼ばれます）および誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）または誘導結合プラズマ発光分析（ICP-OES）の 2 つの誘導結合プラズマ技法です。

選択は、測定する必要のある元素によって異なります。ICP-MS は 86 元素、ICP-OES は 74 元素、グラファイトファーンネスは 48 元素を測定できます。GFAAS が測定できない一般的な元素には、Br、C、Ce、Cl、F、Gd、Hf、Ho、I、La、Lu、Nb、Nd、Os、Pr、Re、S、Sc、Sm、Ta、Tb、Th、Tm、U、W、Y、および Zr があります。同様に、ICP-OES は C、F、Cl、Br、または I を測定できないため、これらの元素のいずれかの測定が要求される場合は、ICP-MS が必要になります。ICP-MS を使用しても、C の検出下限は悪く、F には特殊な ICP-QQQ アプローチが必要です。セクション「[測定する必要がある元素](#)」に、各技法で測定可能な元素の詳細を記載しています。

GFAAS は、3 つの技法の中で購入価格とランニングコストが最も低いものの、各元素を個別に測定し、測定する元素によっては各単一元素の測定に約 2 ～ 3 分かかります。GFAAS を使用して各サンプル 3 回の繰り返しで 5 つの元素を測定するには、サンプルごとに約 30 ～ 40 分（5 つの元素 x 3 回の繰り返し測定 x 1 回ごとに 2 分）かかることを意味します。したがって 1 台の GFAAS では、24 時間で 3 回測定が約 240 セット可能です。つまり、1 元素で 240 サンプル、4 元素で 60 サンプル、10 元素なら 24 サンプルの測定が 1 日で可能です。

ICP-MS は、購入して運用するのにコストがかかりますが、高速な多元素分析、はるかに広い直線ダイナミックレンジ、および少ない干渉の実現が可能です。ICP-MS は各サンプルにつき 2 ～ 3 分の取り込み時間ですべての元素を測定するため、グラファイトファーンネスよりもはるかに高速です。サンプル数および/または元素数が増加する可能性がある場合、または測定する必要のある濃度が下がる可能性がある場合（例えば、規制の変更のため）、ICP-MS が最良の選択肢です。

2 つの誘導結合プラズマ技法のうち、ICP-OES のコストは ICP-MS よりも低くなっています。ICP-OES はまた、サンプル測定時間が最も短く、1 日あたり最大 2500 サンプルの複数元素の測定が可能です。ICP-OES は、サンプル負荷が大幅に増加する可能性がある場合、または元素の数が増加するものの測定する必要のある濃度が減少しない場合に適しています。ICP-OES は、GFAAS または ICP-MS と同じ ppb 未満の濃度レベルまでの測定はできません。

GFAAS と ICP-MS はどちらも、操作するにはある程度のレベルの知識とスキルが必要ですが、標準的な規制対象メソッドは自動化が可能です。ICP-OES の方が操作は簡単です。すべての技法で自動化が可能なので、オートサンプラをロードし、機器を離れて分析を完了できます。1 日に数サンプルで同じ元素の測定を行う QA/QC ラボでは、GFAAS がよく選択されます。ただし、ラボが拡大しており、将来より高いサンプル負荷に対応できるようにする必要がある場合は、誘導結合プラズマ技法のいずれかを用いれば、ラボの拡大に伴う測定元素の追加に対処し、より高いサンプルスループットに対応できます。



グラファイトファーネスの利点

GFAAS が適しているのは次のような場合です。

- サンプルと元素の負荷が 1 日あたり約 240 回の測定で（例えば、60 サンプルで 4 元素）、微量濃度の定量が必要である。ここでは、各測定で 3 回の繰り返しを想定しています。
- 測定する必要のある元素の数が限られている
- サンプルの容量が非常に小さい
- 分析対象物のおおよその濃度範囲が分かっている、濃度がサンプルごとに大幅に変化しない
- 予算が少なく、機器の価格と運用コストの両方を最小限に抑えたい



ICP-MS の利点

ICP-MS が最適なのは次のような場合です。

- 10 ppb 未満の濃度で複数の元素を分析する必要がある。あるいは、将来この性能が必要になる可能性がある（例えば、規制の変更のため）
- 低い検出下限、多元素分析、および高いサンプルスループットが同時に必要である
- ICP-MS でのみ測定できる元素（Br や I など）を含む元素を分析する
- 元素分析を、クロマトグラフィー分離用の液体またはガスクロマトグラフィー、または直接固体サンプリング用のレーザーアブレーション（LA）などの他の技術と組み合わせる必要がある。



ICP-OES の利点

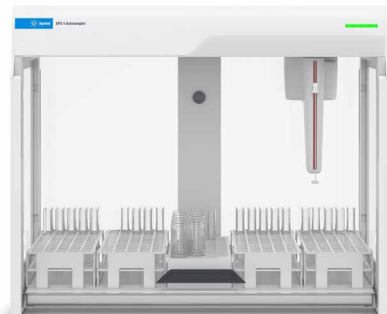
ICP-OES が最適なのは次のような場合です。

- 常に高 ppb レベル以上ですべての分析対象物を測定する
- サンプル数が大幅に増加する可能性がある（1 日あたり 1200 サンプル以上）。このような状況では、ICP-OES の高速性が必要になります。サンプル中の最大 74 元素の濃度を測定するのに 1 分もかかりません
- 非常に高いパーセントレベルの総溶解固形分（TDS）または懸濁固形分を含むサンプルを測定する必要がある。ICP-MS もこのようなサンプルを測定できますが、ICP-OES でルーチンで実行する方が簡単です。

必要となる可能性のある他のコンポーネント

必要となる可能性のある他のコンポーネント

機器に加えて、生産性や感度を高める付属品が必要になる場合があります。特定のサンプルの種類または特定の元素を測定するときに役立つ付属品もあります。



オートサンプラ

オートサンプラにより、機器は自動でサンプルのバッチを測定できます。オートサンプラのプローブは、各チューブからサンプルを順番に引き出し、その間に洗浄を行います。100サンプルを超えるサンプルバッチがある場合、または複数の機器を管理するために分析担当者が必要な場合は、オートサンプラをお勧めします。



サンプル導入ポンプ

フレーム AA の付属品である Agilent サンプル導入ポンプシステム (SIPS) は、標準の前処理、サンプル希釈、およびモディファイアや内部標準などの溶液のサンプルへの添加を自動化します。SIPS アクセサリは、時間がかかりエラーが発生しやすい手動のサンプル前処理タスクを減らしたい場合に最適です。



スイッチングバルブ

スイッチングバルブは、ICP-OES や ICP-MS の生産性を高め、ガス消費量を削減します。バルブは、機器が前のサンプルを測定している間に、次のサンプルをバルブにプリロードすることによって機能します。大量のサンプルを定期的に測定する場合は、スイッチングバルブをお勧めします。バルブは、消費されるアルゴンの量を減らすことで元が取れます。



水素化物物生成

水素化物発生アクセサリは、大半の原子分光分析で使用して、水銀および水素化物形成元素 (As、Bi、Ge、Pb、Sb、Se、Sn、Te など) を ppb レベルで測定できます。このアクセサリは、水素化物を生成するために必要な化学反応を制御します。

Agilent ICP-OES および MP-AES では、マルチモードサンプル導入システム (MSIS) を使用して、ハードウェアを変更することなく、蒸気発生モードと標準ネブライザモードをすばやく切り替えることができます。



温度制御付スプレーチャンバ

粘性のあるオイルサンプルや揮発性有機溶媒を含むサンプルを測定する場合は、Agilent IsoMist などの温度制御されたスプレーチャンバをお勧めします。温度制御されたスプレーチャンバは、すべての ICP-MS および ICP-QQQ に標準装備されています。



超音波ネブライザ

超音波ネブライザ ([CETAC Technologies](#) の製品で、ここに示されているようなもの) は、環境アプリケーション用に感度と測定の安定性を向上させる目的で ICP-OES とともに使用されます。

アジレントの原子分光分析装置

知ることの価値

アジレントは、機器、消耗品、規格、サービス、ソフトウェアなどにまたがる革新的な原子分光分析ポートフォリオを構築し、お客さまのラボに信頼をお届けします。お客さまが必要なときに必要な答えをお届けするという信頼です。次のような幅広い機器を提供しています。



フレイムおよびファーンネス AA



MP-AES



ICP-OES



ICP-MS



ICP-QQQ

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, November 1, 2021

5994-4048.JAJP

DE44444.6577546296

